



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 46 695 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 8/02**

⑳ Aktenzeichen: 199 46 695.5  
㉔ Anmeldetag: 29. 9. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 13. 4. 2000

**DE 199 46 695 A 1**

③① Unionspriorität:  
P 10-277068 30. 09. 1998 JP

㉑ Anmelder:  
Aisin Takaoka Co., Ltd., Toyota, Aichi, JP; Nippon  
Chemical Denshi Co., Ltd., Owariasahi, Aichi, JP

㉒ Vertreter:  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

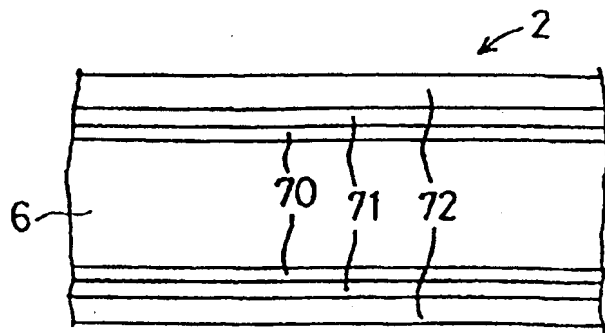
㉓ Erfinder:  
Mizuno, Masahiro, Toyota, Aichi, JP; Matsukawa,  
Masanori, Toyota, Aichi, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Brennstoffzelle und Separator für Brennstoffzelle

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und einen Separator, die insofern vorteilhaft sind, als das Gewicht gesenkt und die Korrosionsbeständigkeit verbessert ist. Bei der einen Separator aufweisenden Brennstoffzelle umfaßt der Separator (2) ein Substrat auf Aluminiumbasis (6), eine auf das Substrat auf Aluminiumbasis (6) aufgeschichtete Zwischenüberzugsschicht (70, 71) und eine auf die Zwischenüberzugsschicht (70, 71) aufgeschichtete Edelmetallschicht (72). Die Zwischenüberzugsschicht kann sich aus einer Zinksubstitutionsüberzugsschicht zusammensetzen. Die Edelmetallschicht kann eine Silberüberzugsschicht sein.



**DE 199 46 695 A 1**

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, die einen aus einem Material auf Aluminiumbasis ausgebildeten Separator aufweist, und einen aus einem Material auf Aluminiumbasis ausgebildeten Separator für eine Brennstoffzelle.

- 5 Eine Brennstoffzelle umfaßt eine Vielzahl von Einheitszellen, die entlang der Dickenrichtung in einem festgesetzten Abstand zueinander angeordnet sind, wobei sich jede Einheitszelle aus einer ein Elektrodenpaar bildenden positiven Elektrode und negativen Elektrode zusammensetzt und zwischen der positiven und negativen Elektrode in Sandwichanordnung ein Elektrolytfilm gelegen ist. Bei dieser Brennstoffzelle ist die positive Elektrode einer Positivelektrodenkammer zugewandt, die mit einem Wirkstoff für die positive Elektrode gespeist wird, während die negative Elektrode einer  
10 Negativelektrodenkammer zugewandt ist, die mit einem Wirkstoff für die negative Elektrode gespeist wird. Bei dieser Brennstoffzelle ist die mit dem Wirkstoff für die negative Elektrode gespeiste Negativelektrodenkammer durch einen Separator bzw. eine Trennwand von der mit dem Wirkstoff für die positive Elektrode gespeisten Positivelektrodenkammer getrennt.

- Abhängig von der Umgebung, in der die Zelle verwendet wird, ist der Separator in der Brennstoffzelle einer Korrosion und Schädigung ausgesetzt. Nach einer längeren Verwendung zur Energieerzeugung zeigt sich bei der Brennstoffzelle  
15 demgemäß die Tendenz, daß die Energieerzeugungskennwerte im Vergleich zu den anfänglichen Energieerzeugungskennwerten sinken. Der Separator ist daher üblicherweise aus einem Kohlenstoffmaterial hergestellt, das gegenüber einer korrosionsbedingten Schädigung weniger anfällig ist. Außerdem ist bisher eine Brennstoffzelle bekannt, die aus rostfreiem Stahl oder Titan ausgebildet ist, die einen starken inaktiven Film ausbilden, der erhalten bleibt und Korrosionsbeständigkeit zeigt.  
20

Im Verlauf der Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung führten, traten jedoch die folgenden Probleme auf: Und zwar ist der aus einem Kohlenstoffmaterial ausgebildete Separator aufgrund der hohen Materialkosten sehr teuer. Da das Material zudem spröde ist, ist die Dicke des Separators zu erhöhen, was die Verkleinerung der Brennstoffzellen-  
größe einschränkt.

- 25 Während ein aus rostfreiem Stahl ausgebildeter Separator aufgrund seiner überragenden Festigkeit zu einer Verkleinerung der Größe beiträgt, bringt er aufgrund der hohen relativen Dichte des Materials keine Vorteile in Hinblick auf eine Senkung des Gewichts. Der aus Titan ausgebildete Separator, der aufgrund seiner überragenden Festigkeit zu einer Verkleinerung der Größe beiträgt, bringt andererseits aufgrund seiner hohen Materialkosten weder in Hinblick auf eine Kostensenkung, noch aufgrund seiner hohen relativen Dichte in Hinblick auf eine Senkung des Gewichts Vorteile.

- 30 Um das Gewicht und die Kosten des Separators zu senken, wurden von der Anmelderin in letzter Zeit Forschungen und Entwicklungen hinsichtlich eines Separators durchgeführt, der aus einem eine geringe relative Dichte aufweisenden Material auf Aluminiumbasis ausgebildet ist.

- Bei dem die Brennstoffzelle bildenden Separator sollte, da entlang seiner Dickenrichtung ein elektrisch leitender Weg erzeugt wird, auf einer Oberflächenschicht eines den Separator bildenden Materials auf Aluminiumbasis kein Oxidfilm  
35 ausgebildet sein. Es ist daher nicht wünschenswert, den aus dem Material auf Aluminiumbasis ausgebildeten Separator einer anodischen Oxidationsbehandlung zu unterziehen, um einen anodischen Oxidfilm zu bilden. Eine Brennstoffzelle, in der ein aus dem Material auf Aluminiumbasis ausgebildeter Separator eingebaut ist, zeigt somit keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit.

- Angesichts des vorstehend wiedergegebenen Stands der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine  
40 Brennstoffzelle und einen Separator für die Brennstoffzelle bereitzustellen, die in Hinblick auf eine Senkung des Gewichts und eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit Vorteile bringen.

- Die Erfinder führten ausführliche Untersuchungen durch, um einen Separator für eine Brennstoffzelle zu entwickeln, der aus einem Material auf Aluminiumbasis ausgebildet ist. Dabei stellten sie fest, daß wenn der Separator aus einer Schichtstruktur besteht, die sich aus einem Substrat auf Aluminiumbasis, zumindest einer auf das Substrat auf Aluminiumbasis aufgeschichteten Zwischenüberzugsschicht und einer auf die Zwischenüberzugsschicht aufgeschichteten Edelmetallschicht zusammensetzt, wobei die Zwischenüberzugsschicht vorwiegend aus zumindest einem der Stoffe Zink, Kupfer und Zinn besteht, es vorteilhafterweise möglich wird, das Gewicht des Separators zu senken, die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, bei der Edelmetallüberzugsschicht Haftkraft und Korrosionsbeständigkeit zu erlangen und den Widerstand gegenüber elektrischer Leitung in der Dickenrichtung zu senken. Diese durch Versuche bestätigten Erkenntnisse führten zu der Entwicklung des erfindungsgemäßen Separators und der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle.  
50

- Eine Brennstoffzelle gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung weist eine Vielzahl von Einheitszellen, die entlang der Dickenrichtung in einem festgesetzten Abstand zueinander angeordnet sind, wobei sich jede Einheitszelle aus einer ein Elektrodenpaar bildenden positiven Elektrode und negativen Elektrode zusammensetzt und zwischen der positiven und negativen Elektrode in Sandwichanordnung ein Elektrolytfilm gelegen ist, und eine Vielzahl von Separatoren  
55 auf, die zwischen jeweils benachbarten Einheitszellen angeordnet sind, um eine der negativen Elektrode zugewandte Negativelektrodenkammer und eine der positiven Elektrode zugewandte Positivelektrodenkammer zu trennen. Die Negativelektrodenkammer und die Positivelektrodenkammer werden mit einem Wirkstoff für die Negativelektrode beziehungsweise einem Wirkstoff für die Positivelektrode gespeist. Der Separator umfaßt ein Substrat auf Aluminiumbasis, zumindest eine auf das Substrat auf Aluminiumbasis aufgeschichtete Zwischenüberzugsschicht und eine auf die Zwischenüberzugsschicht aufgeschichtete Edelmetallschicht. Die Zwischenüberzugsschicht besteht vorwiegend aus zumindest einem der Stoffe Zink, Kupfer und Zinn.  
60

- Da der Separator erfindungsgemäß vorwiegend aus einem Substrat auf Aluminiumbasis ausgebildet ist, kann das Gewicht der Brennstoffzelle gesenkt werden. Da darüber hinaus auf dem den Separator bildenden Substrat auf Aluminiumbasis in der vorstehend beschriebenen Reihenfolge verschiedene Überzugsschichten aufgeschichtet sind, ist es möglich,  
65 die Korrosion und Schädigung des Separators zu unterdrücken.

Gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung ist ein Separator für eine Brennstoffzelle geschaffen, d. h. eine Trennwand zum Abteilen einer mit einem Wirkstoff für die negative Elektrode gespeisten Negativelektrodenkammer und einer mit einem Wirkstoff für die positive Elektrode gespeisten Positivelektrodenkammer. Der Separator umfaßt ein

Substrat auf Aluminiumbasis, zumindest eine auf das Substrat auf Aluminiumbasis aufgeschichtete Zwischenüberzugsschicht und eine auf die Zwischenüberzugsschicht aufgeschichtete Edelmetallschicht. Die Zwischenüberzugsschicht besteht vorwiegend aus zumindest einem der Stoffe Zink, Kupfer und Zinn.

Da sich der Separator für die Brennstoffzelle erfindungsgemäß größtenteils aus einem Substrat auf Aluminiumbasis zusammensetzt, kann sein Gewicht gesenkt werden. Da darüber hinaus auf dem den Separator bildenden Substrat auf Aluminiumbasis in der vorstehend beschriebenen Reihenfolge verschiedene Überzugsschichten aufgeschichtet sind, ist es möglich, die Korrosion und Schädigung des Separators zu unterdrücken.

Als Material für das den Separator bildende Substrat auf Aluminiumbasis kann ein weithin bekanntes Material auf Aluminiumbasis verwendet werden. Zum Beispiel können Materialien auf Basis von reinem Al, Al-Mg, Al-Si, Al-Mg-Si, Al-Mn oder Al-Zn, d. h. Al oder Al-Legierungen, verwendet werden.

Die Zwischenüberzugsschicht kann sich erfindungsgemäß aus zumindest entweder einer Zinküberzugsschicht, einer Kupferüberzugsschicht oder einer Zinnüberzugsschicht zusammensetzen. Um die Haftung auf dem Substrat auf Aluminiumbasis sicherzustellen, ist die Zinküberzugsschicht vorzugsweise eine Zinksubstitutionsüberzugsschicht. Die Zwischenschicht kann sich zum Beispiel aus einer Zinksubstitutionsüberzugsschicht, die auf dem Substrat auf Aluminiumbasis aufgeschichtet ist, und einer Kupferüberzugsschicht zusammensetzen, die auf der Zinksubstitutionsüberzugsschicht aufgeschichtet ist. Angesichts der elektrischen Leitfähigkeit und Materialkosten wird für die Edelmetallschichten typischerweise eine Silberüberzugsschicht verwendet. Als Überzug ist in diesem Zusammenhang die Beschichtung mit einem metallischen Material gemeint, wobei das Überzugsverfahren einen Abscheidevorgang wie etwa chemisches Abscheiden und elektrisches Abscheiden einschließt.

Falls zwei oder mehr Schichten als Zwischenüberzugsschicht verwendet werden, sind die Schichten von der Seite des Substrats auf Aluminiumbasis aus in der Reihenfolge abnehmender Ionisationsneigung angeordnet.

Unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnungen sind nachstehend am Beispiel einer Polymer-Festelektrolyt-Brennstoffzelle bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische auseinandergezogene Ansicht einer Brennstoffzelle einer Hochmolekular-Festfilm-Bauart mit Einheitszellen und Separatoren;

Fig. 2 eine Draufsicht auf ein Substrat auf Aluminiumbasis;

Fig. 3 eine schematische Querschnittansicht, die in Vergrößerung eine auf ein Substrat auf Aluminiumbasis aufgeschichtete Überzugsschicht zeigt;

Fig. 4 eine grafische Darstellung der Ergebnisse einer Prüfung der Haftkraft;

Fig. 5 eine grafische Darstellung der Ergebnisse einer Prüfung des Widerstands gegenüber elektrischer Leitung;

Fig. 6 eine grafische Darstellung der Ergebnisse einer Korrosionsprüfung; und

Fig. 7 eine Querschnittansicht eines Anwendungsbeispiels.

In Fig. 1 ist schematisch ein Schichtaufbau der Polymer-Festelektrolyt-Brennstoffzelle gezeigt.

Gemäß Fig. 1 sind zwischen Außenrahmen 95, 95 in einem festgesetzten Abstand mehrere Einheitszellen 1 in Nebeneinanderstellung angeordnet. Jede Einheitszelle 1 setzt sich aus einer ein Elektrodenpaar bildenden positiven Elektrode (Anode) 10 und negativen Elektrode (Kathode) 11 und einer filmförmigen Polymer-Festelektrolyt-Membran 12 zusammen, die Protonendurchgangseigenschaften zeigt und in Sandwichanordnung zwischen der positiven Elektrode 10 und der negativen Elektrode 11 gelegen ist.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, dient ein Separator 2 als Wirkstofftrennwand, die eine Negativelektrodenkammer Ne und eine Positivelektrodenkammer Po Rücken an Rücken liegend abteilt. Die Negativelektrodenkammer Ne ist der negativen Elektrode 11 zugewandt und wird mit einem Wirkstoff für die negative Elektrode wie etwa einem wasserstoffhaltigen Gas gespeist. Die Positivelektrodenkammer Po ist der positiven Elektrode 10 zugewandt und wird mit einem Wirkstoff für die positive Elektrode wie etwa Luft gespeist.

Der Separator 2 setzt sich größtenteils aus einem preßgeformten Substrat auf Aluminiumbasis 6 zusammen (wobei die Dicke des Substrats 0,3 mm beträgt und das Material ein Material auf Al-Mg-Basis nach JIS-A5052 ist). Wie in Fig. 2 gezeigt ist, sind an dem Randteil des Substrats auf Aluminiumbasis 6 durch Preßbearbeitung Durchgangslöcher 61i, 61o, durch die ein Wirkstoff für die negative Substanz hindurchgeht, Durchgangslöcher 62i, 62o, durch die ein Wirkstoff für die positive Substanz hindurchgeht, Durchgangslöcher 63i, 63o, durch die ein Kühlmittel hindurchgeht, und Positionierlöcher 64i, 64o ausgebildet. Die Durchgangslöcher 61i, 61o, 62i, 62o, 63i, 63o und 64i, 64o verlaufen alle entlang der Dickenrichtung. Bei diesen Angaben bedeutet der Index i grundsätzlich einen Einlaß, und der Index o einen Auslaß. Darüber hinaus ist das Substrat auf Aluminiumbasis 6 als ein Substrat mit einer großen Anzahl ausgebuchtet geformter Abschnitte 6k, 6m ausgebildet, die Strömungskanäle für den Wirkstoff ergeben.

Auf der Vorder- und Rückseite des Substrats auf Aluminiumbasis 6 ist, wie in Fig. 3 zu erkennen ist, als Zwischenüberzugsschicht eine Zinksubstitutionsüberzugsschicht 70 und als eine sich anschließende Zwischenüberzugsschicht eine Kupferüberzugsschicht 71 ausgebildet. Auf der Kupferüberzugsschicht 71 ist als Edelmetallüberzugsschicht eine Silberüberzugsschicht 72 aufgeschichtet.

Bei diesem Ausführungsbeispiel sind die jeweiligen Schichten in der Reihenfolge abnehmender Ionisationsneigung (Al > Zn > Cu > Ag) aufgeschichtet. Das heißt, daß die jeweiligen Schichten von den Substrat auf Aluminiumbasis 6 aus in der Reihenfolge abnehmender Ionisationsneigung aufgeschichtet sind, so daß die Ionisationsneigung zu der Ag-Schicht hin geringer wird.

Bei diesem Ausführungsbeispiel werden auf dem Substrat auf Aluminiumbasis 6 als Vorbearbeitungsschritte aufeinanderfolgend eine Alkalientfettung, eine Ätzung und ein Säuretauchvorgang vorgenommen. Auf dem Substrat auf Aluminiumbasis 6 werden die Überzugsverfahrensvorgänge dann in der Abfolge Zinksubstitutionsüberzug (chemische Abscheidung), Kupferdeckung (elektrische Abscheidung), Silberdeckung (elektrische Abscheidung) und Silberdeckung (elektrische Abscheidung) durchgeführt. Zwischen den jeweiligen Überzugsvorgängen erfolgt eine Wasserwaschung.

In Tabelle 1 ist die Alkalientfettung dargestellt. Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigen die Bedingungen für die Ätzung beziehungsweise für den Säuretauchvorgang. Tabelle 4 zeigt die Bedingungen für den Zinksubstitutionsüberzug. Tabelle 5 zeigt die Bedingungen für die Kupferdeckung. Und Tabelle 6 und Tabelle 7 zeigen die Bedingungen für die Silberdek-

kung beziehungsweise den Silberüberzug.

Tabelle 1

5	Alkalientfettung	
	Tertiäres Natriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )	9 g/L
	Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )	12 g/L
10	Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )	6 g/L
	Grenzflächenaktives Mittel	1 g/L
15	Flüssigkeitstemperatur	60°C

Tabelle 2

20	Ätzung	
	Natriumhydroxid	4 g/L
	Natriumcarbonat	30 g/L
25	Natriumphosphat	30 g/L
	Temperatur	60°C
30	Dauer	3 Minuten

Tabelle 3

35	Säuretauchvorgang		
	Schwefelsäure 150 ml/L Temperatur: 60°C Dauer: 30 Sekunden	→	Salpetersäure 50% Temperatur: Zimmertemperatur Dauer: 30 Sekunden
40			

Tabelle 4

45	Zinksubstitutionsüberzug	
	Natriumhydroxid	50 g/L
	Zinkoxid	5 g/L
50	Eisentrichlorid	2 g/L
	Rochelle-Salz	50 g/L
	Natriumnitrat	1 g/L
55	Temperatur	25°C-
	Dauer	30 Sekunden

60

65

Tabelle 5

Kupferdeckung	
Kupfercyanid	24 g/L
Natriumcyanid	50 g/L
Natriumcarbonat	30 g/L
freies Cyan	5,7 g/L
Rochelle-Salz	60 g/L
Temperatur	50°C
Stromdichte	2,6 A/dm <sup>2</sup>
pH	10,3
Anode	Kupfer

Tabelle 6

Silberdeckung	
Silbercyanid	1 g/L
Natriumcyanid	90 g/L
Temperatur	27°C
Stromdichte	2,0 A/dm <sup>2</sup>

Tabelle 7

Silberüberzug	
Silbercyanid	30 g/L
Natriumcyanid	55,5 g/L
Kaliumcarbonat	45 g/L
freies Kaliumcyanat	41,3 g/L
Temperatur	27°C
Stromdichte	2,0 A/dm <sup>2</sup>
Glanzbildner	einige Tropfen/L

Die obengenannte Ätzung zielt vor allem darauf ab, auf dem Substrat auf Aluminiumbasis 6 natürliche Oxidfilme zu entfernen, um für eine Mikrounregelmäßigkeiten aufweisende Oberfläche zu sorgen, damit die innige Haftung der Überzugsschicht verbessert wird. Der obengenannte Säuretauchvorgang zielt vor allem darauf ab, Verschmutzungen auf dem Substrat auf Aluminiumbasis 6 zu entfernen. Der obengenannte Zinksubstitutionsüberzug zeigt eine starke Oxidfilm-Entfernungswirkung auf der Oberflächenschicht des Substrats auf Aluminiumbasis 6, so daß die Haftkraft der Zinksubstitutionsüberzugsschicht 70 verbessert werden kann.

Bei diesem Ausführungsbeispiel weist die Zinksubstitutionsüberzugsschicht 70 eine Dicke von 0,001 bis 0,01 µm auf, während die Kupferüberzugsschicht 71 eine Dicke von 0,02 bis 0,1 µm und die Silberüberzugsschicht 72 eine Dicke von 1,5 bis 2,5 µm aufweist. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Dickenwerte beschränkt. Die Dicke der Zinksubstitutionsüberzugsschicht 70 fußt auf einer Betrachtung durch ein Elektronenmikroskop. Die Dicken der Kupferüberzugsschicht 71 und der Silberüberzugsschicht 72 wurden mit einem Filmdickenmeßgerät gemessen.

Auf dem Rand des Substrats auf Aluminiumbasis 6 wurde eine Gummischicht aufgebracht und mit dem Rand vereinigt, um einen Separator zu bilden. Die Energieerzeugungskennwerte der Brennzelle, in die dieser Separator eingebaut

wurde, waren auch nach einer längeren Verwendung hervorragend.

Um eine Prüfung der Haftkraft vorzunehmen, wurden Probekörper verwendet, die bei dem obengenannten Ausführungsbeispiel erhalten wurden. Die Separatoren gemäß dem vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiel wurden außerdem bei einer Energieerzeugungsprüfung verwendet, um den Widerstand gegenüber elektrischer Leitung und das Verhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche zu messen. Die Probekörper und der Separator wurden erzielt, indem auf dem Substrat auf Aluminiumbasis auf Grundlage der bei dem vorstehenden Ausführungsbeispiel erläuterten Verarbeitungsschritte und Überzugsdicken aufeinanderfolgend die Zinksubstitutionsüberzugsschicht, die Kupferüberzugsschicht und eine Silberüberzugsschicht aufgeschichtet wurden.

Die Haftkraftprüfung erfolgte, indem auf einem Probekörper Gitter mit einem Zwischenraum von 2 mm ausgebildet und die Gitter unter Verwendung eines Klebebands gemäß JIS-H8504 (Bandprüfverfahren) abgelöst wurden. Der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung und das Flächenverhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche wurden gemessen, indem unter Verwendung von drei Separatoren (Nr. 1 bis Nr. 3) eine Energieerzeugungsprüfung vorgenommen wurde und die Brennstoffzelle alle 200 Stunden zerlegt wurde.

Bei der Messung des Widerstands gegenüber elektrischer Leitung wurden drei Separatoren (Nr. 1 bis Nr. 3) und zwei Elektrodensubstrate (Nr. 1 und Nr. 2) verwendet, wobei die Elektrodensubstrate von den Separatoren in Sandwicheanordnung umgeben waren, indem die Separatoren und die Elektrodensubstrate in Dickenrichtung einander abwechselnd angeordnet wurden. Die Separatoren und Elektrodensubstrate waren somit in der Reihenfolge Separator Nr. 1, Elektrodensubstrat Nr. 1, Separator Nr. 2, Elektrodensubstrat Nr. 2 und Separator Nr. 3 angeordnet. An die Außenflächen beider Endseparator Nr. 1 und Nr. 3 wurde ein Paar Stromkollektorplatten gesetzt. An den drei Separatoren wurden Spannungsmesser angebracht, um die Spannungen entlang der benachbarten-Separatoren Nr. 1 und Nr. 2 und entlang der benachbarten Separatoren Nr. 2 und Nr. 3 zu messen. Der Strom wurde über das Paar Kollektorplatten fließen gelassen und die Spannungswerte an den Spannungsmessern gemessen. Die von den jeweiligen Spannungsmessern gemessenen Spannungen wurden abgelesen. Die an den Spannungsmessern abgelesenen Spannungswerte wurden in Hinblick auf den elektrischen Widerstand umgerechnet, um den Widerstand gegenüber elektrischer Leitung zu ermitteln.

Der bei dieser Prüfung ermittelten Ergebnisse sind in Fig. 5 gezeigt, wobei der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung entlang den benachbarten Separatoren Nr. 1 und 2 mit (1) bezeichnet ist, während der Widerstand entlang der benachbarten Separatoren Nr. 2 und 3 mit (2) bezeichnet ist.

Um das Flächenverhältnis der angegriffenen (korrodierten) Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche zu ermitteln, wurde die Menge des Korrosionsprodukts gemessen, das an den Stirnflächen der Separatoren Nr. 1 und Nr. 2 an beiden Seiten des Elektrodensubstrats Nr. 1 erzeugt wurde, um das Verhältnis der Menge (Fläche) des Korrosionsprodukts an der Separatoroberfläche und das Oberflächenbelegungsverhältnis des Korrosionsprodukts zu ermitteln. Das demgemäß ermittelte Flächenverhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der Separatoroberfläche ist in Fig. 6 gezeigt und mit (1) bezeichnet. Auf ähnliche Weise wurde die Menge des Korrosionsprodukts gemessen, das an den Stirnflächen der Separatoren Nr. 2 und Nr. 3 an beiden Seiten des Elektrodensubstrats Nr. 2 erzeugt wurde, um das Verhältnis der Menge des Korrosionsprodukts auf der Separatoroberfläche und das Oberflächenbelegungsverhältnis des Korrosionsprodukts zu ermitteln. Das demgemäß ermittelte Verhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche ist in Fig. 6 gezeigt und mit (2) bezeichnet.

Ähnliche Prüfungen wurden mit Vergleichsbeispielen durchgeführt. Die Überzugsdicken bei den Vergleichsbeispielen wurden derart eingestellt, daß sie zu den Überzugsdicken der Ausführungsbeispiele äquivalent waren. Wurde bei dem Vergleichsbeispiel eine Silberüberzugsschicht aufgeschichtet, so war die Silberüberzugsschicht die äußerste Schicht.

Die Ergebnisse der Haftkraftprüfung, der Prüfung des Widerstands gegenüber elektrischer Leitung und der Korrosionsprüfung sind jeweils in Fig. 4 bis Fig. 6 gezeigt. Die vertikale Achsen in Fig. 4 bis Fig. 6 geben Relativwerte an (willkürlicher relativer Maßstab).

Wie in Fig. 4 gezeigt ist, betrug das Verhältnis, wonach sich bei der Haftungsprüfung eine Ablösung ergab, im Fall der Probekörper des Vergleichsbeispiels, bei denen auf das Substrat auf Aluminiumbasis lediglich eine Ni-Überzugsschicht aufgeschichtet war, als Relativwert ungefähr 75. Im Fall der Probekörper des Vergleichsbeispiels, bei denen auf einem Substrat auf Aluminiumbasis eine Ni-Überzugsschicht und eine Ag-Überzugsschicht aufgeschichtet waren, war das Verhältnis, wonach eine Ablösung auftrat, mit 100 als Relativwert höher als bei dem Vergleichsbeispiel, bei dem nur die Ni-Schicht aufgeschichtet war. Im Fall der Probekörper gemäß dem Ausführungsbeispiel, bei denen auf dem Substrat auf Aluminiumbasis die Kombination aus Zn-Überzugsschicht, Cu-Überzugsschicht und Ag-Überzugsschicht aufgeschichtet war, betrug das Verhältnis, wonach die Ablösung auftrat, beinahe null. Das bedeutet, daß falls als äußere Schicht eine Silberüberzugsschicht aufgeschichtet werden soll, es sehr wirksam ist, unter der Silberüberzugsschicht eine Kupferüberzugsschicht und unter der Kupferüberzugsschicht eine Zinküberzugsschicht anzuordnen, um für einen Al-Zn-Cu-Ag-Schichtaufbau zu sorgen.

Wie in Fig. 5 gezeigt ist, nahm bei der Leitwiderstandsprüfung der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung im Fall eines Separators, bei dem auf dem Substrat auf Aluminiumbasis lediglich eine Ni-Überzugsschicht aufgeschichtet war, mit zunehmender Zeitdauer zu und näherte sich nach längerer Zeit einem Relativwert von 100. Dies liegt vermutlich an der Wirkung, die sich dem Korrosionsprodukt zuschreiben läßt. Im Fall eines Separators, bei dem auf dem Substrat auf Aluminiumbasis die Kombination aus Ni-Überzugsschicht und Ag-Überzugsschicht aufgeschichtet war, war der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung nach Verstreichen der Prüfzeit wenig erhöht. Im Fall eines Separators gemäß dem Ausführungsbeispiel, bei dem auf dem Substrat auf Aluminiumbasis die Kombination aus Zn-Überzugsschicht, Cu-Überzugsschicht und Ag-Überzugsschicht aufgeschichtet war, war der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung nach Verstreichen der Prüfzeit für sowohl (1) als auch (2) kaum erhöht.

Wie in Fig. 6 gezeigt ist, war bei der Korrosionsprüfung das Verhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche für einen Separator gemäß dem Vergleichsbeispiel, der aufgeschichtet auf dem Substrat auf Aluminiumbasis eine Ni-Überzugsschicht und eine Ag-Überzugsschicht umfaßte, mit Verstreichen der Prüfzeit so weit erhöht, daß es sich dem Relativwert von 100 näherte. Das Verhältnis der angegriffenen Oberfläche zu der nicht angegriffenen Oberfläche war im Fall eines Separators gemäß dem Vergleichsbeispiel, das aufgeschichtet auf dem Substrat auf

Aluminiumbasis lediglich eine Ni-Überzugsschicht umfaßte, mit Verstärken der Prüfzeit ähnlich stark erhöht. Bei dem Separator gemäß dem Ausführungsbeispiel, bei dem auf dem Substrat auf Aluminiumbasis die Kombination aus Zn-Überzugsschicht, Cu-Überzugsschicht und Ag-Überzugsschicht aufgeschichtet war, war die Korrosion dagegen für sowohl (1) als auch (2) unerheblich.

Die Ergebnisse in Fig. 5 und Fig. 6 lassen darauf schließen, daß falls bei Aufschichtung einer Silberüberzugsschicht als äußere Schicht ein Ansteigen des Widerstands gegenüber elektrischer Leitung unterdrückt und die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden soll, es sehr wirksam ist, unterhalb der Silberüberzugsschicht eine Kupferüberzugsschicht anzuordnen und darunter eine Zinksubstitutionsüberzugsschicht aufzuschichten, so daß für einen Al-Zn-Cu-Ag-Schichtaufbau gesorgt ist.

Fig. 7 zeigt ein Anwendungsbeispiel, bei dem auf der Oberfläche des Substrats auf Aluminiumbasis 6 damit eine Einheit bildend eine Gummischicht 80 aufgeschichtet ist und auf der rückseitigen Oberfläche des Substrats auf Aluminiumbasis 6 damit eine Einheit bildend eine Gummischicht 82 aufgeschichtet ist. Die Einheitszelle 1 setzt sich aus einer ein Elektrodenpaar bildenden positiven Elektrode 10 und negativen Elektrode 11 und einem filmförmigen Hochmolekular-Festelektrolytfilm 12 zusammen, der Protonendurchlaßeigenschaften zeigt und in Sandwichanordnung zwischen der positiven Elektrode 10 und der negativen Elektrode 11 gelegen ist. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, dient der Separator 2 als eine Trennwand für den Wirkstoff, und legt Rücken an Rücken liegend die Negativelektrodenkammer Ne und die Positivelektrodenkammer Po fest. Die Negativelektrodenkammer Ne ist der negativen Elektrode 11 zugewandt und wird mit einem Wirkstoff für die negative Elektrode wie etwa einem wasserstoffhaltigen Gas gespeist. Die Positivelektrodenkammer Po ist der positiven Elektrode 11 zugewandt und wird mit einem Wirkstoff für die positive Elektrode wie etwa Luft gespeist. Eine Anzahl von Separatoren 2 und eine entsprechend große Anzahl an Einheitszelle 1 werden in nebeneinandergestellter Weise zusammengebaut, so daß sie eine Brennstoffzelle ergeben.

Da ein Separator verwendet wird, der größtenteils aus einem Substrat auf Aluminiumbasis besteht, kann nicht nur das Gewicht des Separators selbst, sondern auch das Gewicht der gesamten Brennstoffzelle gesenkt werden.

Darüber hinaus ist die Erfindung insofern vorteilhaft, als sich bei der Überzugsschicht sowohl Haftkraft und Korrosionsbeständigkeit erlangen lassen als auch in Dickenrichtung der Widerstand gegenüber elektrischer Leitung senken läßt.

#### Patentansprüche

##### 1. Brennstoffzelle, mit:

einer Vielzahl von Einheitszellen (1), die entlang der Dickenrichtung in einem festgesetzten Abstand zueinander angeordnet sind, wobei sich jede Einheitszelle (1) aus einer positiven Elektrode (10) und einer negativen Elektrode (11), die ein Elektrodenpaar bilden, und einem Elektrolytfilm (12) zusammensetzt, der in Schichtanordnung zwischen der positiven und negativen Elektrode (10, 11) gelegen ist; und

einer Vielzahl von Separatoren (2), die jeweils zwischen miteinander benachbarten Einheitszellen (1) angeordnet sind, um eine der negativen Elektrode (11) zugewandte Negativelektrodenkammer (Ne) und eine der positiven Elektrode (10) zugewandte Positivelektrodenkammer (Po) zu trennen, wobei die Negativelektrodenkammer (Ne) und die Positivelektrodenkammer (Po) mit einem Wirkstoff für die negative Elektrode (11) beziehungsweise mit einem Wirkstoff für die positive Elektrode (10) gespeist werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß

der Separator (2) ein Substrat auf Aluminiumbasis (6), zumindest eine auf dem Substrat auf Aluminiumbasis (6) aufgeschichtete Zwischenüberzugsschicht (70, 71) und eine auf die Zwischenüberzugsschicht (70, 71) aufgeschichtete Edelmetallschicht (72) aufweist, wobei die Zwischenüberzugsschicht (70, 71) vorwiegend aus zumindest einem der Stoffe Zink, Kupfer und Zinn besteht.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (70, 71) eine auf dem Substrat auf Aluminiumbasis (6) aufgeschichtete Zinksubstitutionsüberzugsschicht (70) und eine auf der Zinksubstitutionsüberzugsschicht (70) aufgeschichtete Kupferüberzugsschicht (71) umfaßt.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht (72) eine Silberüberzugsschicht ist.

4. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindest eine Zwischenüberzugsschicht (70, 71) von der Seite des Substrats auf Aluminiumbasis (6) aus in der Reihenfolge abnehmender Ionisationsneigung zwei oder mehr Zwischenüberzugsschichten umfaßt.

5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zumindest eine Zwischenüberzugsschicht (70, 71) aus einer Kombination einer auf dem Substrat auf Aluminiumbasis (6) angeordneten Zinküberzugsschicht (70) und einer auf der Zinküberzugsschicht (70) angeordneten Kupferüberzugsschicht (71) zusammensetzt.

6. Separator (2) für eine Brennstoffzelle, um eine mit einem Wirkstoff für eine negative Elektrode (11) gespeiste Negativelektrodenkammer (Ne) und eine mit einem Wirkstoff für eine positive Elektrode (10) gespeiste Positivelektrodenkammer (Po) abzutrennen, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (2) ein Substrat auf Aluminiumbasis (6), zumindest eine auf dem Substrat auf Aluminiumbasis (6) aufgeschichtete Zwischenüberzugsschicht (70, 71) und eine auf der Zwischenüberzugsschicht (70, 71) aufgeschichtete Edelmetallschicht (72) aufweist, wobei die Zwischenüberzugsschicht (70, 71) vorwiegend aus zumindest einem der Stoffe Zink, Kupfer und Zinn besteht.

7. Separator (2) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (70, 71) eine auf das Substrat auf Aluminiumbasis (6) aufgeschichtete Zinksubstitutionsüberzugsschicht (70) und eine auf die Zinksubstitutionsüberzugsschicht (70) aufgeschichtete Kupferüberzugsschicht (71) umfaßt.

8. Separator (2) nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht (72) eine Silberüberzugsschicht ist.

9. Separator (2) nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindest eine Zwischenüberzugsschicht (70, 71) von der Seite des Substrats auf Aluminiumbasis (6) aus in der Reihenfolge abnehmender Ionisationsneigung zwei oder mehr Zwischenüberzugsschichten umfaßt.

# DE 199 46 695 A 1

10. Separator (2) nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zumindest eine Zwischenüberzugsschicht (70, 71) aus einer Kombination einer auf dem Substrat auf Aluminiumbasis (6) angeordneten Zinküberzugsschicht (70) und einer auf der Zinküberzugsschicht (70) angeordneten Kupferüberzugsschicht (71) zusammensetzt.

5 11. Separator (2) nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat auf Aluminiumbasis (6) aus der aus Al und einer Al-Legierung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

12. Separator (2) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Al-Legierung aus der aus Al-Mg, Al-Si, Al-Mg-Si, Al-Mn und Al-Zn bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

10 Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

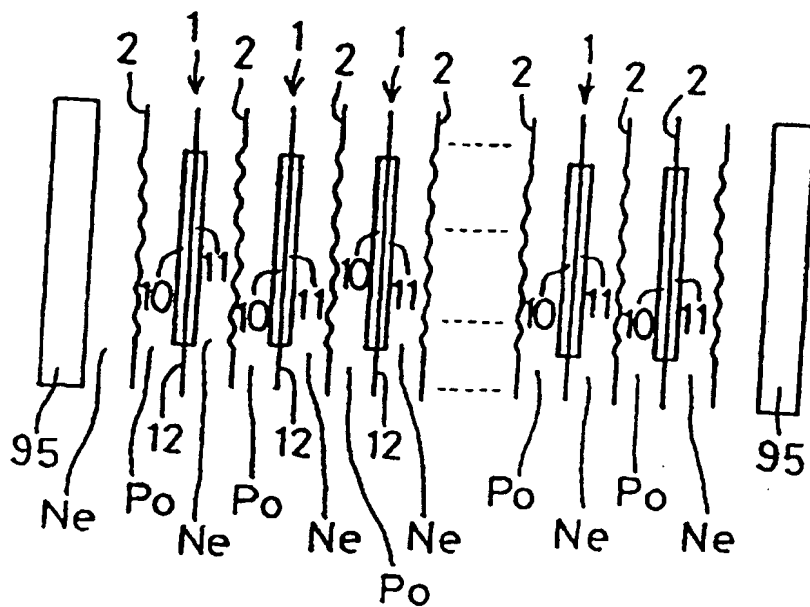


FIG. 2

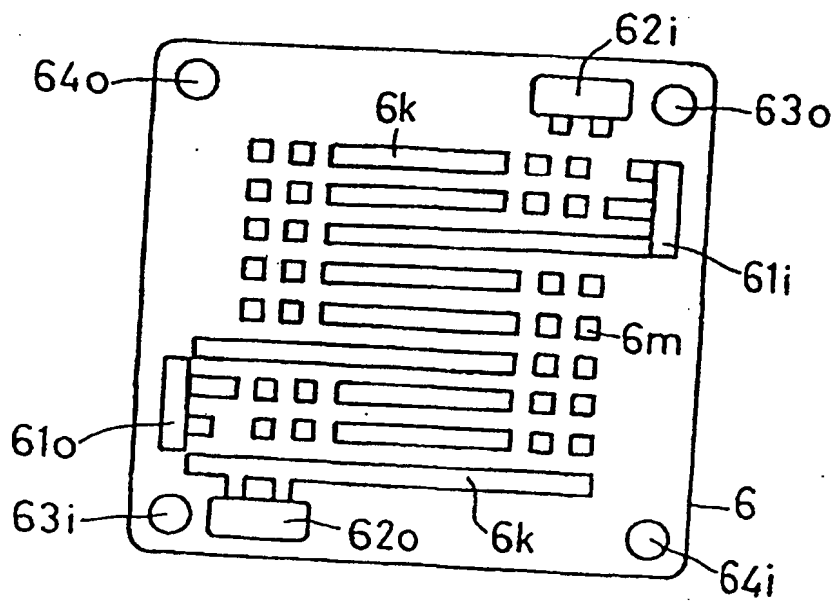


FIG. 3

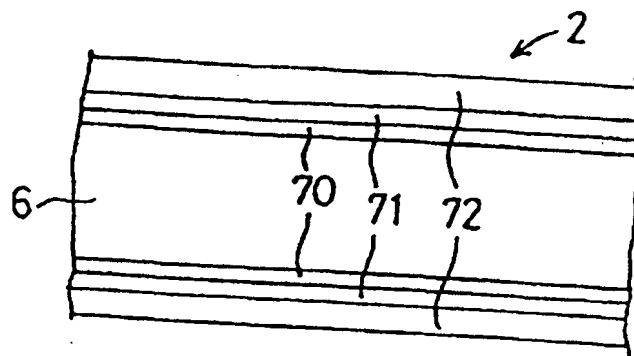


FIG. 4

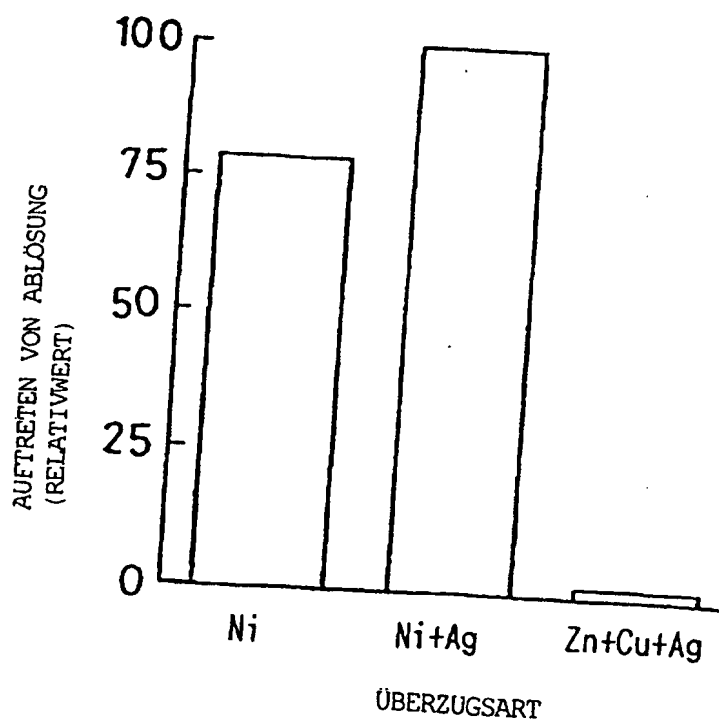


FIG. 5

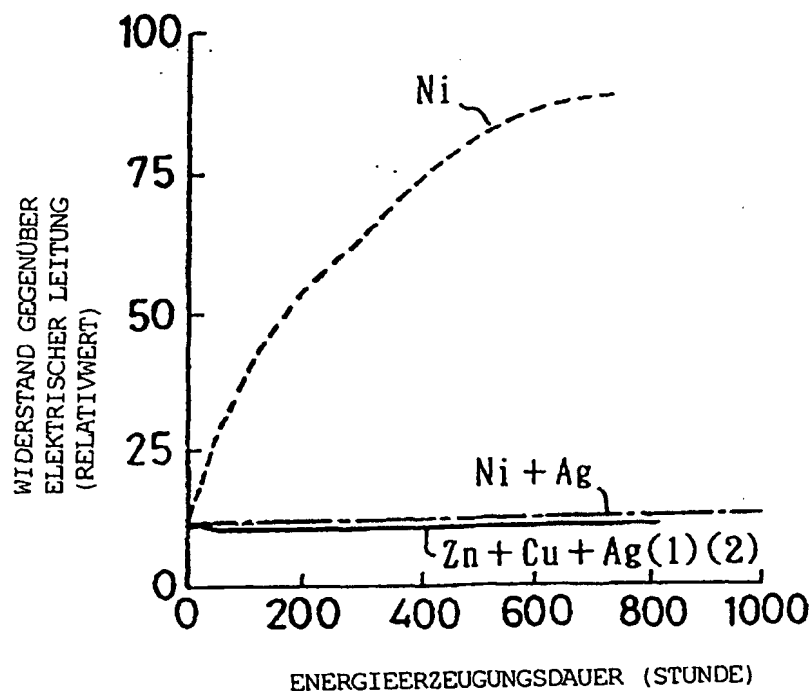


FIG. 6

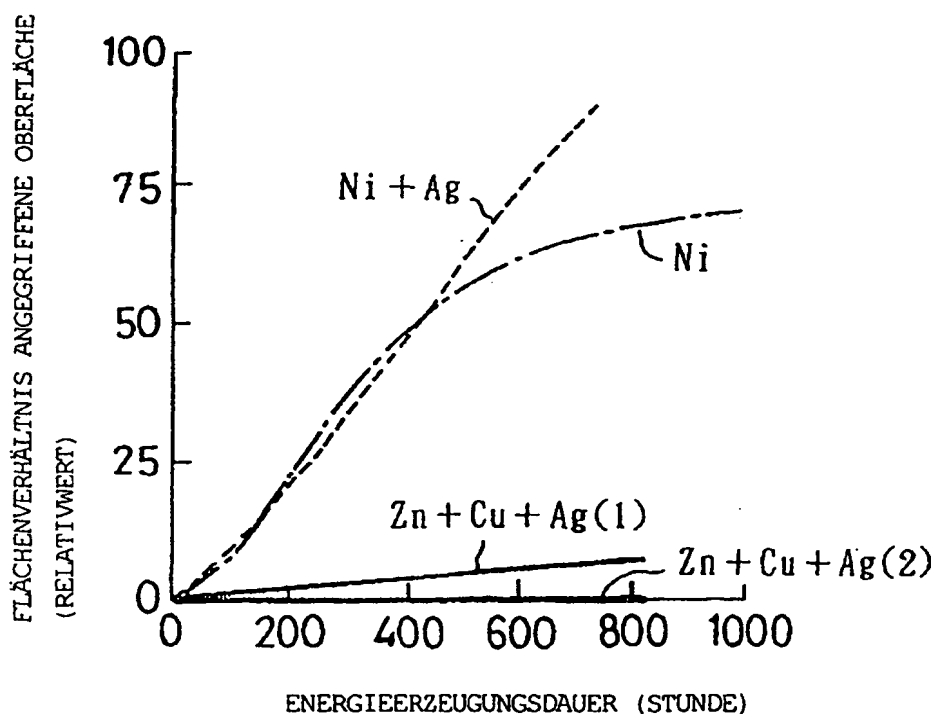


FIG. 7

